

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-180110

(43)Date of publication of application : 26.06.2002

(51)Int.Cl.

B22F 9/00

B01J 13/00

B22F 9/24

G02B 1/10

(21)Application number : 2000-374144

(71)Applicant : CATALYSTS & CHEM IND CO
LTD

(22)Date of filing : 08.12.2000

(72)Inventor : KINO KATSUHIRO
KOMATSU MICHIO

(54) METHOD FOR MANUFACTURING METALLIC COLLOIDAL SOLUTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method by which stable metallic colloidal solution can be easily obtained and also particle size can be easily controlled.

SOLUTION: The method for manufacturing the metallic colloidal solution comprises steps of:

(a) preparing mother liquor for preparation of metallic colloidal solution by mixing a salt (A) of a metal having a standard hydrogen electrode potential of -0.80 to +1.20 eV, a stabilizer and a solvent; (b) regulating the temperature of the above mother liquor to 10 to 95°C; (c) adding a salt (B) of a metal having a standard hydrogen electrode potential ranging from -0.20 to +1.50 eV and higher than that of the above metal constituting the salt (A) of the metal to the above mother liquor; and (d) adding a reducing agent to reduce metallic salts.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1](a) A salt (A) of metal in a range whose standard hydrogen electrode potential is -0.80-+1.20eV, Mix a stabilizing agent and a solvent and a mother liquor for metallic colloidal solution preparation is prepared, (b) Adjust this mother liquor for metallic colloidal solution preparation to temperature of 10-95 **, (c) Be in this mother liquor for metallic colloidal solution preparation at a range whose standard hydrogen electrode potential is -0.20-+1.50eV, And a manufacturing method of a metallic colloidal solution adding the (d) reducing agent and returning the metal salt (A) and (B) after adding a salt (B) of metal whose standard hydrogen electrode potential is higher than metal which constitutes a salt (A) of said metal.

[Claim 2](e) A manufacturing method of the metallic colloidal solution according to claim 1 riping an obtained metallic colloidal solution at temperature of the range of further 50-150 **.

[Claim 3]Aforementioned (a) - (d) or (a) A manufacturing method of the metallic colloidal solution according to claim 1 or 2 performing a process of - (e) under a non-oxidizing atmosphere.

[Claim 4]A salt (A) of metal in a range whose standard hydrogen electrode potential is -0.80-+1.20eV, It is a salt of one or more sorts of metal chosen from a group which consists of Au, Ag, Cu, nickel, Co, Fe, and Ru, A salt (B) of metal whose standard hydrogen electrode potential is higher than metal which is in a range whose standard hydrogen electrode potential is -0.20-+1.50eV, and constitutes a salt (A) of said metal, A manufacturing method of the metallic colloidal solution according to any one of claims 1 to 3 being a salt of one or more sorts of metal chosen from a group which consists of Pt, Pd, and Sn.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the manufacturing method of new metallic colloid. In more detail, it has uniform particle size distribution and the solution in which metallic colloid particles carried out mono dispersion is easily related with the method of manufacturing.

[0002]

[Background of the Invention]Conventionally, metal particles are used as high-performance material in fields, such as a catalyst and electronic equipment, for the particle diameter effect, the high surface area effect, the quantum effect, etc. For example, supporting the Howe-ized nickel colloid particles to a carrier, and using as a hydrogenation catalyst is known (Kaeriyama et al., the Chemical Society of Japan, 1984 (6), p.1005-1010). Metal particles are used as fields, such as electronic equipment, for the prevention from electrification on the surface of a display, such as a cathode-ray tube, and electromagnetic wave cover.

[0003]As a manufacturing method of such metal particles, the manufacturing method of the ultrafine particle by a gaseous phase process is indicated by Okuyama, gutsch, chemical engineering, P22-27, and (1993). An applicant for this patent apart from the above-mentioned dry method in JP,10-188681,A. Metal salt in an alcohol water mixed solvent A reducing agent or the method of returning electrically, And the method (wet process) of making the particles or ion of the metal whose standard hydrogen electrode potential is higher than metal particles or alloy particles existing in the dispersion liquid of metal particles or alloy particles, and depositing metal with high standard hydrogen electrode potential on metal particles or/and alloy particles is proposed.

[0004]To collection (1997) of Japan Institute of Metals autumn convention symposium lecture outlines 70 page. precious-metals ion (Ag^+ , Au^{3+} , Pd^{2+} , and Pt^{2+} .) The ultrasonic irradiation

direct reduction process which prepares metal particles is proposed by irradiating with an ultrasonic wave the solution which added organic compounds, such as a surface-active agent, if needed, for example on condition of 200 kHz and 6 W/cm^2 under an inert gas atmosphere including Pt^{4+} etc.

[0005]However, it was easy to condense the metal particles obtained with a dry method, even if it distributed carrier fluid, it was hard to obtain stable colloid, and the particle diameter of metal particles was uneven while it was difficult to adjust. While wet process and an ultrasonic irradiation direct reduction process were not necessarily enough as stability even if there is what has difficult particle-izing, was particle-ized depending on the metallic component and metal particles were obtained, and regulation of particle diameter was difficult, there were problems, like it is uneven and is.

[0006]

[Objects of the Invention]An object of this invention is to provide the manufacturing method of the metallic colloidal solution which can be easily carried out by control of particle diameter while being able to obtain a stable metallic colloidal solution easily.

[0007]

[Summary of the Invention]The manufacturing method of the metallic colloidal solution concerning this invention, (a) The salt (A) of the metal in the range whose standard hydrogen electrode potential is $-0.80\text{--}+1.20\text{eV}$, Mix a stabilizing agent and a solvent and the mother liquor for metallic colloidal solution preparation is prepared, (b) Adjust this mother liquor for metallic colloidal solution preparation to the temperature of $10\text{--}95^\circ\text{C}$, (c) Be in this mother liquor for metallic colloidal solution preparation at the range whose standard hydrogen electrode potential is $-0.20\text{--}+1.50\text{eV}$, And after adding the salt (B) of the metal whose standard hydrogen electrode potential is higher than the metal which constitutes the salt (A) of said metal, it is characterized by adding the (d) reducing agent and returning the metal salt (A) and (B).

[0008]It is desirable to ripe the metallic colloidal solution (e) Obtained at the temperature of the range of further $50\text{--}150^\circ\text{C}$ in the manufacturing method concerning this invention.

Aforementioned (a) - (d) or (a) As for the process of - (e), it is desirable to be carried out under a non-oxidizing atmosphere. The salt (A) of the metal in the range whose standard hydrogen electrode potential is $-0.80\text{--}+1.20\text{eV}$, It is a salt of one or more sorts of metal chosen from the group which consists of Au, Ag, Cu, nickel, Co, Fe, and Ru, It is preferred that the salt (B) of the metal whose standard hydrogen electrode potential is higher than the metal which is in the range whose standard hydrogen electrode potential is $-0.20\text{--}+1.50\text{eV}$, and constitutes the salt (A) of said metal is a salt of one or more sorts of metal chosen from the group which consists of Pt, Pd, and Sn.

[0009]

[Detailed Description of the Invention] Hereafter, this invention is explained concretely. The metallic colloidal solution as used in the field of this invention is a solution which metallic colloid particles distributed.

(a) In preparation this invention of the mother liquor for metallic colloidal solution preparation, mix the salt (A) of the metal which is in the range whose standard hydrogen electrode potential is -0.80 to $+1.20$ eV first, a stabilizing agent, and a solvent, and prepare the mother liquor for metallic colloidal solution preparation.

[0010] as the metal salt (A) used by this invention -- standard hydrogen electrode potential -- it is preferred to use the salt of the metal which is in the range of -0.60 to $+1.11$ eV preferably 0.80 to $+1.20$ eV. Inorganic acid salts, such as a chloride of one or more sorts of metal specifically chosen from the group which consists of Au, Ag, nickel, Cu, Fe, Co, and Ru, a nitrate, sulfate, an phosphate, and carbonate, organic acid salt, etc. are mentioned. As metal salt (A), a hexamine nickel salt (nickel $(\text{NH}_3)_6$) (Cl_2) , Complex salt, such as tetramine copper sulfate $(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)(\text{SO}_4 \text{ and } \text{H}_2\text{O})$ and a hexamine ruthenium chloride $(\text{Ru}(\text{NH}_3)_6)(\text{Cl}_2)$, can also be used. These salts are used by two or more sorts, mixing, even when it is independent one sort.

[0011] As for such metal salt, it is preferred to convert into metal, and to use 0.1 to 10% of the weight, into the mother liquor for metallic colloidal solution preparation, so that it may become 0.5 to 5% of the weight of a range preferably. The amount of the metal salt used converts into metal, and in the mother liquor for metallic colloidal solution preparation less than 0.1% of the weight of a case, Metal salt concentration is too low, productive efficiency is low, when the amount of the metallic compounds used converts into metal and exceeds 10 % of the weight in the mother liquor for metallic colloidal solution preparation, the monodisperse nature of the metallic colloid particles produced by concentration being too high falls, and there is a tendency for particle diameter to become uneven.

[0012] As a stabilizing agent, formic acid, citrate, phthalic acid, malic acid, malonic acid, Organic acid, such as polycarboxylic acid, gelatin, gum arabic, poly vinyl alcohol, Surface-active agents, for example, surface-active agents, such as Despa Wundt (Toho Chemical Industry Co., Ltd. trade name), such as hydrophilic polymer, such as polyvinylpyrrolidone and polymethyl vinyl ether, and sodium dodecylbenzenesulfonate, and sodium laurate, are used. Gelatin, polyvinylpyrrolidone, and the Despa Wundt surface-active agent are especially preferred.

[0013] It sticks to such a stabilizing agent on the surface of the generated metallic colloid particles, and hydrophobic metallic colloid particles control condensing in carrier fluid, such as water. For this reason, the metallic colloidal solution excellent in dispersion stability can be obtained. As for a stabilizing agent, it is preferred 0.1 - 10 weight twice of the weight (namely, total weight which converted into metal metal salt (A) and the metal salt (B) mentioned later) of

the final metallic colloid particles in the mother liquor for metallic colloidal solution preparation, and to use so that it may become a twice [0.2 - 5 weight] as many range as this preferably. [0014]When the amount of the stabilizing agent used is less than [of the weight of the final metallic colloid particles in the mother liquor for metallic colloidal solution preparation / 0.1 weight twice], even if it is hard to obtain the metallic colloid the amount of stabilizing agents was too thin, and metallic colloid particles carried out [metallic colloid] mono dispersion and it is obtained, there is no stability of metallic colloid and it is easy to condense. Since the concentration of a stabilizing agent will be too high, and the viscosity of a solution will increase or metallic colloid particles will be covered with a stabilizing agent, if the amount of the stabilizing agent used exceeds 10 weight twice of the weight of the final metallic colloid particles in the mother liquor for metallic colloidal solution preparation, When using it as a catalyst, catalytic activity may not be revealed enough or conductivity may not be revealed enough.

[0015]The metaled salt (A) and stabilizing agent in the range whose above mentioned standard hydrogen electrode potential is -0.80 - $+1.20\text{eV}$ as a solvent used by this invention, If the metaled salt (B) and reducing agent in the range whose standard hydrogen electrode potential mentioned later is -0.20 - $+1.50\text{eV}$ can be dissolved, there is no restriction in particular and a publicly known solvent can be used conventionally.

[0016]Specifically Water; methanol, ethanol, propanol, butanol, Diacetone alcohol, furfuryl alcohol, tetrahydrofurfuryl alcohol, Alcohols, such as ethylene glycol and hexylene glycol; Acetic acid methyl ester, Ester species, such as acetic acid ethyl ester; Diethylether, ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol monobutyl ether, Ether, such as diethylene glycol monomethyl ether and diethylene glycol monoethyl ether; ketone, such as acetone, methyl ethyl ketone, an acetylacetone, and acetoacetic ester, is mentioned. These may be used alone, and two or more sorts may use them, mixing. Since polar solvents, such as water and alcohols, can dissolve easily metal salt (A) and (B), a stabilizing agent, and a reducing agent, they are especially preferred.

[0017]The above metal salt (A), a stabilizing agent, and a solvent are mixed by a publicly known method. Especially as a mixing method, it is not restricted and publicly known techniques, such as a mixer and a stirrer, are mentioned, for example. As for the pH of the mother liquor for metallic colloidal solution preparation produced by mixing, it is desirable 3-10, and that it is in the range of pH of 4-9 preferably. When the pH of the mother liquor for metallic colloidal solution preparation is less than three, by oxidation reaction of a reducing agent, a hydrogen-ion density increases, the speed of the reduction reaction of metal salt falls, and the deposit of metal particles becomes slow.

[0018]that the reduction kinetics of metal salt increases and the aggregate of metal particles generates when the pH of the mother liquor for metallic colloidal solution preparation exceeds

ten **** -- or precipitate of metaled hydroxide -- generation -- provoking -- there are things. The buffer for pH may be added by the mother liquor for metallic colloidal solution preparation if needed. Particle diameter can be adjusted more to homogeneity, without metallic colloid particles condensing, since metaled reduction precipitation speed can be made regularity if a buffer for pH is used.

[0019]As such a buffer, organic acid and organic acid salt, such as acetic acid, citrate, propionic acid, and lactic acid, are mentioned, for example. Organic acid salt, such as sodium acid citrate and sodium acetate, can be used conveniently especially. As for the amount of the buffer used at this time, it is preferred that it is in 0.5 to 30% of the weight of the weight which converted metal salt (A) into metal, and further 1 to 20% of the weight of the range.

[0020]In the case of less than 0.5% of the weight of weight when the addition of a buffer converts metal salt (A) into metal, a buffer action is small, mother liquor pH for metallic colloidal solution preparation may be changed, and there is a tendency for metal particles to carry out an aggregate or for particle diameter to become uneven. Even if the addition of a buffer exceeds 30% of the weight of the weight which converted metal salt (A) into metal, a buffer effect does not improve at all.

[0021](b) the temperature control of the mother liquor for metallic colloidal solution preparation -- next, adjust preferably 10-95 ** of mother liquors for metallic colloidal solution preparation to 30-90 **. When the temperature of the mother liquor for metallic colloidal solution preparation is less than 10 **, Temperature is too low, and when a metaled reduction precipitation speed may become slow and the temperature of the mother liquor for metallic colloidal solution preparation exceeds 95 **, a metaled reduction precipitation speed is too early, Before adding the salt (B) of the metal in the range whose standard hydrogen electrode potential mentioned later is -0.20-+1.50eV, metal particles deposit, and such metal particles may condense or may become uneven [particle diameter].

[0022](c) Add a metaled salt (B) in the range whose standard hydrogen electrode potential is -0.20-+1.50eV at the above-mentioned mother liquor for metallic colloidal solution preparation in addition this invention of the salt of the metal in the range whose standard hydrogen electrode potential is -0.20-+1.50eV. as the metal salt (B) used by this invention -- standard hydrogen electrode potential -the salt of the metal which is in the range of -0.14-+1.20 eV preferably 0.20-+1.50 eV being desirable, and specifically, Inorganic acid salts, such as a chloride of metal, such as Pt, Pd, and Sn, a nitrate, sulfate, an phosphate, and carbonate, organic acid salt, complex salt, etc. are mentioned. These salts are used by two or more sorts, mixing, even when it is independent one sort. As such metal salt (B), concretely A palladium chloride, a palladium nitrate, Various PARAJUUMU compounds, such as palladium acetate, tetra chloropalladium acid sodium, and tetra chloropalladium acid ammonium, Metallic compounds, such as various platinum compounds, tin chloride and potassium stannate, such

as chloroplatinic acid, platinum sodium chloride, hexachloroplatinic acid 2 ammonium, and hexachloroplatinic acid disodium, and tin oxalate, are mentioned.

[0023] Since it is higher than the standard hydrogen electrode potential of the metal which constitutes said metal salt (A), it is returned easily, and such metal salt (B) deposits easily as metal particles. For this reason, the metal particles generated by reduction of such metal salt (B) act as a nuclear particle (seed particle child), metal salt (A) is returned succeeding and the metallic colloid particles which deposited and carried out mono dispersion on the nuclear particle surface, or the dispersed colloidal solution is obtained. although the difference in particular of the standard hydrogen electrode potential of the metal which constitutes metal salt (B) and metal salt (A) is not what is restricted -- usually -- 0.04-1.8 eV -- desirable -- 0.25-1.24-eV range **** -- things are preferred.

[0024] Weight (W_B) when the addition of metal salt at this time (B) is converted into metal, It is desirable 0.0005 to 0.20 and for a weight ratio (W_B/W_A) with weight (W_A) when metal salt (A) is converted into metal to be in the range of 0.001-0.10 preferably. When W_B/W_A is less than 0.0005, since there are few nuclear particles, a deposit of metal is slow, namely, there is a tendency which the generation rate of particles requires a long time, the particle diameter of the metallic colloid particles obtained becomes uneven, or particles condense. If W_B/W_A exceeds 0.20, since the metallic colloid particles obtained have the high rate of a nuclear particle ingredient, the characteristic (metal characteristics, such as the catalyst characteristic and conductivity) of desired metal may not be revealed.

[0025] (d) addition of a reducing agent -- next, by this invention, add a reducing agent to the mother liquor for metallic colloidal solution preparation, and return metal salt to it. As a reducing agent, specific hypophosphite, sodium borohydride, alcohols, hydrazine, formaldehyde, dimethylamine borane, etc. are mentioned, and especially specific hypophosphite, sodium borohydride, and formalin are preferred. These may be used alone, and two or more sorts may use them, mixing.

[0026] By adding a reducing agent, metal salt (B) is returned first, it deposits as metal particles, the generated metal particles act as a nuclear particle (seed particle child), metal salt (A) is returned succeeding, and the metallic colloid particles which deposited and carried out mono dispersion on the core metal particle surface are obtained. As an addition of a reducing agent, although it changes with the kind of core metal particles, reducing power of a reducing agent, etc., it is preferred that 0.1-5 mol of reducing agents are in the range of 0.5-4 mol preferably to a total of 1 mol of the metal which constitutes the metal salt (A) and (B).

[0027] Since there is little quantity of a reducing agent without reduction speed becoming still quicker even if the quantity of a reducing agent exceeds 5 mol when the quantity of a reducing agent is less than 0.1 mol, depositing of metal particles becomes insufficient and yield falls, it

is not desirable.

(e) After adding the maturation treatment aforementioned reducing agent, a metallic colloidal solution may ripe if needed.

[0028]It is desirable for the temperature of a solution to perform 50-150 °C of aging at the temperature of 8-120 °C preferably. Although maturing time changes also with maturing temperature, it is desirable for there to be 0.5 to 10 hours in the range of 1 to 5 hours preferably. By riping on such conditions, particle diameter is uniform and a stable metallic colloidal solution can be obtained. Although the metallic colloidal solution which performed said aging can also be used as it is depending on a use, washing and/or condensing if needed is preferred.

[0029]If the impurity originated and accompanied to said each additive agent can be removed as a cleaning method, without spoiling the stability and yield of a metallic colloidal solution, there is no restriction in particular and a publicly known method can be adopted conventionally. For example, the method of using ultrafiltration membrane, the method of using ion-exchange resin, or the method of washing combining these methods is also suitably employable.

[0030]The method of using ultrafiltration membrane as a method of condensing, the method of using a rotating evaporator, etc. are mentioned. It can also replace by a desired solvent at the time of concentration. As for each above-mentioned process in this invention, it is preferred to perform the process of at least one copy under a non-oxidizing atmosphere. Specifically, it is preferred to carry out under the inert gas atmosphere of nitrogen, argon, helium, etc. If the above-mentioned process is performed under an oxidizing atmosphere (for example, under oxygen existence), the metallic colloid particles in a metallic colloidal solution may oxidize, and metal characteristics, such as sufficient catalyst characteristic and conductivity, may not be revealed.

[0031]The metallic colloidal solution obtained with the manufacturing method concerning above this inventions, On the surface of the core particles which consist of metal in the range whose standard hydrogen electrode potential is -0.20-+1.50eV, standard hydrogen electrode potential is higher than said core particle, and it is the colloidal solution which the composite metal particles to which the metal in the range whose standard hydrogen electrode potential is -0.80-+1.20eV deposited distributed.

[0032]Mono dispersion of the metallic colloid particles in such a metallic colloidal solution is carried out, and they are in the range whose mean particle diameter is 3-200 nm. Since the rate of the metallic colloid particles which are within the limits of ±20% of mean particle diameter is 80 % of the weight or more, this metallic colloid particle has narrow particle size distribution, and the size has gathered. The mean particle diameter of metallic colloid particles and particle size distribution can be measured using a micro track grading analysis meter (Nikkiso [Co., Ltd.] make: UPA9340).

[0033]

[Effect of the Invention] Since the manufacturing method of the metallic colloidal solution of this invention is preparing the monodisperse metallic colloidal solution which returns the salt (A) of metal with standard hydrogen electrode potential low subsequently by making a nuclear particle form using the salt (B) of metal with high standard hydrogen electrode potential, A very extremely stable metallic colloidal solution can be obtained. The particle diameter of the obtained metallic colloid particles is also uniform.

[0034] The metallic colloidal solution obtained A various circuit element and low [besides various catalysts] antibody, The thick film material obtained using the paste for a capacitor, an inductor, a mutual wiring conductor, and conductors, and this, It is applicable to various uses, such as a functional device, an electromagnetic wave shield, electroconductive glue, a conductive filler, a conductive paint, a magnetic material, a charge of magnetic-recording material, magnetic fluid material, an electrode material, and a battery material.

[0035]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention still in detail, this invention is not limited to these operations at all.

[0036]

[Example 1] Weighing of the gelatin solution 3.0g of 25 % of the weight of concentration was carried out to the container of the capacity 3L as the nickel chloride 6 hydrate 15g and a stabilizing agent as metal salt (A). Subsequently, the distilled water 500g was added to this container, and after dissolving metal salt and gelatin and preparing the mother liquor for metallic colloidal solution preparation, it warmed at 40 **, enclosing nitrogen gas.

Subsequently, 1.0g of dichlorotetra ammine palladium whose concentration when it converts into Pd metal is 8.97 % of the weight as metal salt (B) was added.

[0037] After carrying out stirring mixing uniformly, 10 g (0.09 mol / 0.06 Moreux formed metal particles) of sodium phosphinate 1 hydrates (chemical formula: NaPH_2O_2 and H_2O) were added as a reducing agent, and the metallic colloidal solution was prepared. Subsequently, ultrafiltration membrane was used, it washed and condensed with 300 times as much distilled water to metal weight, and the metallic colloidal solution (A) of 3.0 % of the weight of concentration was obtained.

[0038] The obtained metallic colloidal solution (A) was put into the flask with a dephlegmator, and 80 ** rided for 2 hours. Then, the homogeneity (quantity of the particles contained in **20 % of the weight of mean particle diameter) of the mean particle diameter of metallic colloid particles and particle diameter was measured. The homogeneity of mean particle diameter and particle diameter was evaluated by measuring weight % of the particles contained in **20% of mean particle diameter with a micro track grading analysis plan (Nikkiso [Co., Ltd.] make: UPA9340).

[0039]A result is shown in Table 1. The dispersion stability of the obtained metallic colloidal solution observed visually the sample allowed to stand at the above-mentioned room temperature after metallic colloidal solution preparation for one month, and evaluated it by the following standards.

Sediment is not accepted at all. : O sediment is private seal ** slightly. : ** sediment is accepted so much. : x result is shown in Table 1.

[0040]

[Example 2] The nickel chloride 6 hydrate 7.5g was used as metal salt (A), and weighing of the PVP(polyvinylpyrrolidone)2.5g was carried out to the container of the capacity 3L as a stabilizing agent. Subsequently, it warmed at 40 **, having added the distilled water 500g to this container, having prepared the mother liquor for metallic colloidal solution preparation in it, and sealing nitrogen gas hermetically in it. Subsequently, 0.5g of dichlorotetra ammine palladium whose concentration when it converts into Pd metal is 8.97 % of the weight as metal salt (B) was added. After carrying out stirring mixing uniformly, 3.0g (0.08-mol / 0.03 Moreux formed metal particles) addition of the sodium borohydride (NaBH_4) was carried out as a reducing agent, and the colloidal solution was prepared. Subsequently, ultrafiltration membrane was used, it washed and condensed with 300 times as much distilled water to a part for metal weight, and the metallic colloidal solution (B) of 3.5 % of the weight of concentration was obtained. The obtained metallic colloidal solution was put into the flask with a dephlegmator, and 80 ** riped for 2 hours. The homogeneity of the mean particle diameter of the metallic colloid particles after aging and in a metallic colloidal solution and particle diameter and dispersion stability were measured.

[0041]A result is shown in Table 1.

[0042]

[Example 3] The nickel chloride 6 hydrate 24g and 4 g of copper chloride dihydrate were used as metal salt (A), and weighing of the PVP(polyvinylpyrrolidone)10.0g was carried out to the container of the capacity 4L as a stabilizing agent. Subsequently, it warmed at 40 **, having added the distilled water 560g to this container, having prepared the mother liquor for metallic colloidal solution preparation in it, and sealing nitrogen gas hermetically in it. Subsequently, 2.0g of dichlorotetra ammine palladium whose concentration when it converts into Pd metal as metal salt (B) is 8.97 % of the weight was added.

[0043]After carrying out stirring mixing uniformly, 2% of the weight of the sodium borohydride (NaBH_4) solution 440g (0.23 mol / 0.12 Moreux formed metal particles) was added the speed for 7.3g/as a reducing agent, and the metallic colloidal solution was prepared. Subsequently, after it used ultrafiltration membrane and 300 times as much distilled water washed to a part for metal weight, it condensed and the metallic colloidal solution (C) of 3.0 % of the weight of concentration was obtained.

[0044]The obtained metallic colloidal solution (C) was put into the flask with a dephlegmator, and 80 °C riped for 2 hours. The homogeneity of the mean particle diameter of the metallic colloid particles after aging and in a metallic colloidal solution and particle diameter and dispersion stability were measured. A result is shown in Table 1.

[0045]

[Example 4] Weighing of 5.0 g of trisodium citrate dihydrate and the PVP(polyvinylpyrrolidone) 3g was carried out to the container of the capacity 3L as the ruthenium chloride 3 hydrate 5.1g and a stabilizing agent as metal salt (A). Subsequently, it warmed at 40 °C, having added the distilled water 175g to this container, having prepared the mother liquor for metallic colloidal solution preparation in it, and sealing nitrogen gas hermetically in it. Subsequently, 1.0g of dichlorotetra ammine palladium whose concentration when it converts into Pd metal as metal salt for nucleation (B) is 8.97 % of the weight was added. After carrying out stirring mixing uniformly, as a reducing agent, 1% of the weight of the sodium borohydride (NaBH_4) solution 225g (0.02 mol / 0.02 Moreux formed metal particles) was added the speed for 7.3g/, and the metallic colloidal solution was prepared. Subsequently, ultrafiltration membrane was used, it washed and condensed with 300 times as much distilled water to a part for metal weight, and the metallic colloidal solution (D) of 2.8 % of the weight of concentration was obtained.

[0046]The obtained metallic colloidal solution (D) was put into the flask with a dephlegmator, and 80 °C riped for 2 hours. The homogeneity of the mean particle diameter of the metallic colloid particles in a metallic colloidal solution and particle diameter and dispersion stability were measured. A result is shown in Table 1.

[0047]

[Comparative example 1] Weighing of the nickel chloride 6 hydrate 15g was carried out to the container of the capacity 3L as metal salt (A). Subsequently, while the distilled water 500g was added to this container, the mother liquor for metallic colloidal solution preparation was prepared in it and nitrogen gas enclosed with it, it warmed at 40 °C. Subsequently, 1.0g of dichlorotetra ammine palladium whose concentration when it converts into Pd metal as metal salt (B) is 8.97 % of the weight was added.

[0048]After carrying out stirring mixing uniformly, 10 g (0.09 mol / 0.06 Moreux formed metal particles) of sodium phosphinate 1 hydrates (chemical formula: NaPH_2O_2 and H_2O) were added as a reducing agent, and the dispersion liquid (E) of nickel metal particles were prepared. Immediately after the obtained nickel metal particles (E) add a reducing agent, they are condensed, sediment [from], they can evaluate mean particle diameter and homogeneity, and are methods of ****.

[0049]

[Comparative example 2] Weighing of the gelatin solution 3.0g of 25 % of the weight of concentration was carried out to the container of the capacity 3L as the nickel chloride 6

hydrate 15g and a stabilizing agent as metal salt (A). Subsequently, the distilled water 500g was added and the mother liquor for metallic colloidal solution preparation was prepared, and it warmed at 40 **, enclosing nitrogen gas. After carrying out stirring mixing uniformly, 10 g (0.09 mol / 0.06 Moreux formed metal particles) of sodium phosphinate 1 hydrates (chemical formula: $\text{NaPH}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) were added as a reducing agent, and the dispersion liquid (F) of the nickel metal particles of 0.7 % of the weight of concentration were prepared. The yield of nickel metal particles (F) was as low as about 40%, the obtained nickel metal particles condensed and sedimented, and mean particle diameter and homogeneity were not able to be evaluated.

[0050]

[Table 1]

表1

	金属塩(A)		金属塩(B)		重量比 (W_B/W_A)	安定化剤		還元剤		熟成		平均粒 子径 (Sp) (nm)	粒子径の 均一性 ($Sp \pm 20\%$) (重量%)	分散 安定性
	種類	金属換算 重量(W_A)	種類	金属換算 重量(W_B)		種類	添加量 W_A+W_B の 重量倍	種類	添加量 モル/金属モル	温度 (°C)	時間 (hr)			
実施例1	Ni	3.7	Pd	0.0897	0.0242	ゼラチン	0.2	ホスフィン酸 ナトリウム	0.09/0.06	80	2	7	100	○
実施例2	Ni	1.8	Pd	0.0448	0.0249	PVP	1.35	水素化ホ ウソナトリウム	0.08/0.03	80	2	10	100	○
実施例3	Ni Cu	5.7 1.5	Pd	0.1794	0.0249	PVP	1.35	水素化ホ ウソナトリウム	0.23/0.12	80	2	15	95	○
実施例4	Ru	1.9	Pd	0.0897	0.0472	クエン酸 PVP	2.57 0.45	水素化ホ ウソナトリウム	0.02/0.02	80	2	5	98	○
比較例1	Ni	3.7	Pd	0.0897	0.0242	添加せず		ホスフィン酸 ナトリウム	0.09/0.06	—	—	凝集	—	×
比較例2	Ni	3.7	なし	—	—	ゼラチン	0.2	ホスフィン酸 ナトリウム	0.09/0.06	—	—	凝集	—	×

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-180110

(P2002-180110A)

(43)公開日 平成14年6月26日(2002.6.26)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
B 2 2 F	9/00	B 2 2 F 9/00	B 2 K 0 0 9
B 0 1 J	13/00	B 0 1 J 13/00	Z 4 G 0 6 5
B 2 2 F	9/24	B 2 2 F 9/24	F 4 K 0 1 7
G 0 2 B	1/10	G 0 2 B 1/10	Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2000-374144(P2000-374144)

(22)出願日 平成12年12月8日(2000.12.8)

(71)出願人 000190024

触媒化成工業株式会社

神奈川県川崎市幸区堀川町580番地

(72)発明者 城 野 勝 博

福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触
媒化成工業株式会社若松工場内

(72)発明者 小 松 通 郎

福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触
媒化成工業株式会社若松工場内

(74)代理人 100081994

弁理士 鈴木 俊一郎 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 金属コロイド溶液の製造方法

(57)【要約】

【課題】 安定な金属コロイド溶液を容易に得ることができるとともに、粒子径の制御が容易に行うことが可能な製造方法を提供する。

【解決手段】(a)標準水素電極電位が $-0.80 \sim +1.20$ eVの範囲にある金属の塩(A)、安定化剤、および溶媒を混合して金属コロイド溶液調製用母液を調製し、(b)金属コロイド溶液調製用母液を $10 \sim 95^{\circ}\text{C}$ の温度に調整し、(c)該金属コロイド溶液調製用母液に、標準水素電極電位が $-0.20 \sim +1.50$ eVの範囲にあり、かつ前記金属の塩(A)を構成する金属よりも標準水素電極電位が高い金属の塩(B)を添加したのち、(d)還元剤を添加して、金属塩を還元する金属コロイド溶液の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(a)標準水素電極電位が $-0.80 \sim +1.20$ eVの範囲にある金属の塩(A)、安定化剤、および溶媒を混合して金属コロイド溶液調製用母液を調製し、

(b)該金属コロイド溶液調製用母液を $10 \sim 95^\circ\text{C}$ の温度に調整し、

(c)該金属コロイド溶液調製用母液に、標準水素電極電位が $-0.20 \sim +1.50$ eVの範囲にあり、かつ前記金属の塩(A)を構成する金属よりも標準水素電極電位 10

が高い金属の塩(B)を添加したのち、
(d)還元剤を添加して金属塩(A)および(B)を還元することを特徴とする金属コロイド溶液の製造方法。

【請求項2】(e)得られた金属コロイド溶液を、さらに $50 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲の温度で熟成することを特徴とする請求項1に記載の金属コロイド溶液の製造方法。

【請求項3】前記(a)～(d)または(a)～(e)の工程を非酸化雰囲気下で行うことを特徴とする請求項1または2に記載の金属コロイド溶液の製造方法。

【請求項4】標準水素電極電位が $-0.80 \sim +1.20$ eVの範囲にある金属の塩(A)が、Au、Ag、Cu、Ni、Co、Fe、Ruからなる群から選ばれる1 20

種以上の金属の塩であり、
標準水素電極電位が $-0.20 \sim +1.50$ eVの範囲にあり、かつ前記金属の塩(A)を構成する金属よりも標準水素電極電位が高い金属の塩(B)が、Pt、Pd、Snからなる群から選ばれる1種以上の金属の塩であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の金属コロイド溶液の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な金属コロイドの製造方法に関する。さらに詳しくは、均一な粒子径分布を有し、金属コロイド微粒子が単分散した溶液を容易に製造可能な方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】従来、金属微粒子はその粒子径効果、高表面積効果、量子効果等のために触媒や電子機器等の分野において機能性材料として用いられている。例えばホウ化ニッケルコロイド微粒子を担体に担持して水素化触媒として用いることが知られている(帰山ら、日本化学会誌、1984(6)、p.1005～1010)。また、金属微粒子は、電子機器等の分野として、陰極線管等の表示装置表面の帯電防止、電磁波遮蔽のために用いられている。

【0003】このような金属微粒子の製造方法としては、奥山、瀬戸ら、ケミカルエンジニアリング、P22～27、(1993)には、気相プロセスによる超微粒子の製造方法が開示されている。また本願出願人は、上記の乾式法とは別に、特開平10-188681号公報に 50

て、アルコール・水混合溶媒中で金属塩を還元剤あるいは電氣的に還元する方法、および、金属微粒子または合金微粒子の分散液に、金属微粒子または合金微粒子よりも標準水素電極電位が高い金属の微粒子またはイオンを存在させて、金属微粒子または／および合金微粒子上に標準水素電極電位が高い金属を析出させる方法(湿式法)を提案している。

【0004】また、日本金属学会秋季大会シンポジウム講演概要集(1997)70頁等には、貴金属イオン(Ag^+ 、 Au^{3+} 、 Pd^{2+} 、 Pt^{2+} 、 Pt^{4+} 等)を含み、必要に応じて界面活性剤等の有機化合物を添加した溶液に、不活性ガス雰囲気下で超音波を、例えば200kHz、 $6\text{W}/\text{cm}^2$ の条件で照射することによって金属微粒子を調製する超音波照射直接還元法が提案されている。

【0005】しかしながら、乾式法で得られる金属微粒子は、凝集しやすく、分散媒に分散させても安定なコロイドが得にくく、また金属微粒子の粒子径は調節が困難であるとともに不均一であった。また、湿式法および超音波照射直接還元法では、金属成分によっては粒子化が困難なものもあり、粒子化して金属微粒子が得られたとしても、必ずしも安定性が充分ではなく、粒子径の調節が困難であるとともに不均一であるなどの問題があった。

【0006】

【発明の目的】本発明は、安定な金属コロイド溶液を容易に得ることができるとともに、粒子径の制御が容易に行うことが可能な金属コロイド溶液の製造方法を提供することを目的としている。

【0007】

【発明の概要】本発明に係る金属コロイド溶液の製造方法は、(a)標準水素電極電位が $-0.80 \sim +1.20$ eVの範囲にある金属の塩(A)、安定化剤、および溶媒を混合して金属コロイド溶液調製用母液を調製し、(b)該金属コロイド溶液調製用母液を $10 \sim 95^\circ\text{C}$ の温度に調整し、(c)該金属コロイド溶液調製用母液に、標準水素電極電位が $-0.20 \sim +1.50$ eVの範囲にあり、かつ前記金属の塩(A)を構成する金属よりも標準水素電極電位が高い金属の塩(B)を添加したのち、(d)還元剤を添加して金属塩(A)および(B)を還元することを特徴としている。 30

【0008】本発明に係る製造方法では、(e)得られた金属コロイド溶液を、さらに $50 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲の温度で熟成することが望ましい。前記(a)～(d)または(a)～(e)の工程は、非酸化雰囲気下で行われることが望ましい。標準水素電極電位が $-0.80 \sim +1.20$ eVの範囲にある金属の塩(A)が、Au、Ag、Cu、Ni、Co、Fe、Ruからなる群から選ばれる1種以上の金属の塩であり、標準水素電極電位が $-0.20 \sim +1.50$ eVの範囲にあり、かつ前記金属の塩(A)を構成する金属よりも標準水素電極電位が高い金属の塩 50

(B)が、Pt、Pd、Snからなる群から選ばれる1種以上の金属の塩であることが好ましい。

【0009】

【発明の具体的な説明】以下、本発明について具体的に説明する。なお、本発明でいう金属コロイド溶液とは金属コロイド微粒子が分散した溶液である。

(a) 金属コロイド溶液調製用母液の調製

本発明では、まず、標準水素電極電位が $-0.80 \sim +1.20$ eVの範囲にある金属の塩(A)、安定化剤、および溶媒を混合して金属コロイド溶液調製用母液を調製する。

【0010】本発明で用いる金属塩(A)としては、標準水素電極電位が $-0.80 \sim +1.20$ eV、好ましくは $-0.60 \sim +1.11$ eVの範囲にある金属の塩を用いることが好ましい。具体的には、Au、Ag、Ni、Cu、Fe、Co、Ruからなる群から選ばれる1種以上の金属の塩化物、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、炭酸塩などの無機酸塩、有機酸塩などが挙げられる。また、金属塩(A)として、ヘキサアミンニッケル塩化物($(\text{Ni}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_2$)、テトラアミン銅硫酸塩($(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、ヘキサアミンルテニウム塩化物($(\text{Ru}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_2$)などの錯塩も用いることができる。これらの塩は1種単独でも、または2種以上混合して使用される。

【0011】このような金属塩は、金属に換算して、金属コロイド溶液調製用母液中に0.1~10重量%、好ましくは0.5~5重量%の範囲となるように用いることが好ましい。金属塩の使用量が、金属に換算して、金属コロイド溶液調製用母液中に0.1重量%未満の場合は、金属塩濃度が低すぎて生産効率が低く、金属化合物の使用量が、金属に換算して、金属コロイド溶液調製用母液中に10重量%を越えると、濃度が高すぎて得られる金属コロイド微粒子の単分散性が低下し、粒子径が不均一になる傾向がある。

【0012】安定化剤としては、蟻酸、クエン酸、フタル酸、リンゴ酸、マロン酸、ポリカルボン酸などの有機酸、ゼラチン、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリメチルビニルエーテルなどの親水性ポリマー、およびドデシルベンゼンサルホン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム等の界面活性剤、例えばデスパウント(東邦化学工業(株)商品名)などの界面活性剤が用いられる。中でもゼラチン、ポリビニルピロリドン、デスパウント界面活性剤が好ましい。

【0013】このような安定化剤は、生成した金属コロイド微粒子の表面に吸着して、疎水性の金属コロイド微粒子が、水などの分散媒中で凝集することを抑制する。このため、分散安定性に優れた金属コロイド溶液を得ることができる。安定化剤は、金属コロイド溶液調製用母液中の最終的な金属コロイド微粒子の重量(すなわち、

金属塩(A)および後述する金属塩(B)を金属に換算した合計重量)の0.1~10重量倍、好ましくは0.2~5重量倍の範囲となるように用いることが好ましい。

【0014】安定化剤の使用量が、金属コロイド溶液調製用母液中の最終的な金属コロイド微粒子の重量の0.1重量倍未満の場合は、安定化剤量が希薄すぎて金属コロイド微粒子の単分散した金属コロイドが得にくく、得られたとしても金属コロイドの安定性がなく凝集し易い。また安定化剤の使用量が、金属コロイド溶液調製用母液中の最終的な金属コロイド微粒子の重量の10重量倍を越えると、安定化剤の濃度が高すぎ溶液の粘度が増加したり、金属コロイド微粒子が安定化剤に覆われるため、触媒として使用する場合、触媒活性が充分発現しなかったり、導電性が充分発現しないことがある。

【0015】本発明で用いる溶媒としては、前記した標準水素電極電位が $-0.80 \sim +1.20$ eVの範囲にある金属の塩(A)および安定化剤、後述する標準水素電極電位が $-0.20 \sim +1.50$ eVの範囲にある金属の塩(B)および還元剤を溶解することができるものであれば特に制限はなく従来公知の溶媒を用いることができる。

【0016】具体的には、水；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、エチレングリコール、ヘキシレングリコールなどのアルコール類；酢酸メチルエステル、酢酸エチルエステルなどのエステル類；ジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルなどのエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトン、アセト酢酸エステルなどのケトン類などが挙げられる。これらは単独で使用してもよく、また2種以上混合して使用してもよい。なかでも水、アルコール類などの極性溶媒は、金属塩(A)および(B)、安定化剤および還元剤を容易に溶解することができるので好ましい。

【0017】以上のような金属塩(A)、安定化剤および溶媒を、公知の方法で混合する。混合方法としては、特に制限されるものではなく、たとえば、ミキサー、スターラーなどの公知の手法が挙げられる。混合して得られる金属コロイド溶液調製用母液のpHは3~10、好ましくは4~9のpHの範囲にあることが望ましい。金属コロイド溶液調製用母液のpHが3未満の場合は、還元剤の酸化反応によって水素イオン濃度が増大し、金属塩の還元反応の速度が低下し、金属微粒子の析出が遅くなる。

【0018】金属コロイド溶液調製用母液のpHが10を越える場合は、金属塩の還元反応速度が増大して金属微粒子の凝集物が生成したり、あるいは金属の水酸化物

の沈殿が生成しやすくなることがある。金属コロイド溶液調製用母液には、必要に応じてpH緩衝剤が添加されていてもよい。pH緩衝剤を用いると金属の還元析出速度を一定にすることができるので金属コロイド微粒子が凝集することもなく、また粒子径をより均一に調整することができる。

【0019】このような緩衝剤としては、例えば酢酸、クエン酸、プロピオン酸、乳酸などの有機酸および有機酸塩が挙げられる。中でもクエン酸ナトリウム、酢酸ナトリウムなどの有機酸塩は好適に用いることができる。このときの緩衝剤の使用量は、金属塩(A)を金属に換算した重量の0.5~30重量%、さらには1~20重量%の範囲にあることが好ましい。

【0020】緩衝剤の添加量が、金属塩(A)を金属に換算したときの重量の0.5重量%未満の場合は、緩衝作用が小さく金属コロイド溶液調製用母液pHが変動することがあり金属微粒子が凝集物したり、粒子径が不均一になる傾向がある。また緩衝剤の添加量が、金属塩(A)を金属に換算した重量の30重量%を越えても緩衝効果はなんら向上しない。

【0021】(b)金属コロイド溶液調製用母液の温度調整

次に、金属コロイド溶液調製用母液を10~95℃、好ましくは30~90℃に調整する。金属コロイド溶液調製用母液の温度が10℃未満の場合は、温度が低すぎて金属の還元析出速度が遅くなることがあり、金属コロイド溶液調製用母液の温度が95℃を越えると金属の還元析出速度が早すぎて、後述する標準水素電極電位が-0.20~+1.50eVの範囲にある金属の塩(B)を添加する前に金属微粒子が析出し、このような金属微粒子は凝集したり、粒子径が不均一となることがある。

【0022】(c)標準水素電極電位が-0.20~+1.50eVの範囲にある金属の塩の添加

本発明では、上記金属コロイド溶液調製用母液に、標準水素電極電位が-0.20~+1.50eVの範囲に金属の塩(B)を添加する。本発明で用いる金属塩(B)としては、標準水素電極電位が-0.20~+1.50eV、好ましくは-0.14~+1.20eVの範囲にある金属の塩が望ましく、具体的には、Pt、Pd、Sn等の金属の塩化物、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、炭酸塩などの無機酸塩、有機酸塩、錯塩などが挙げられる。これらの塩は1種単独でも、または2種以上混合して使用される。このような金属塩(B)としては、具体的に、塩化パラジウム、硝酸パラジウム、酢酸パラジウム、テトラクロロパラジウム酸ナトリウム、テトラクロロパラジウム酸アンモニウムなど各種パラジウム化合物、塩化白金酸、塩化白金ナトリウム、ヘキサクロロ白金酸二アンモニウム、ヘキサクロロ白金酸二ナトリウムなど各種白金化合物、塩化スズ、スズ酸カリウム、碲酸スズなど金属化合物が挙げられる。

【0023】このような金属塩(B)は前記金属塩(A)を構成する金属の標準水素電極電位よりも高いために容易に還元され、金属微粒子として析出しやすい。このため、このような金属塩(B)の還元によって生成した金属微粒子が核粒子(種粒子)として作用し、引き続き金属塩(A)が還元されて核粒子表面上に析出して単分散した金属コロイド微粒子が分散したコロイド溶液が得られる。金属塩(B)と金属塩(A)とを構成する金属の標準水素電極電位の差は、特に制限されるものではないが、通常0.04~1.8eV、好ましくは0.25~1.24eVの範囲にあることが好ましい。

【0024】このときの金属塩(B)の添加量は、金属に換算したときの重量(W_B)と、金属塩(A)を金属に換算したときの重量(W_A)との重量比(W_B/W_A)が0.0005~0.20、好ましくは0.001~0.10の範囲にあることが望ましい。 W_B/W_A が0.0005未満の場合は、核粒子の数が少ないために金属の析出が遅く、すなわち粒子の生成速度が長時間を要したり、得られる金属コロイド微粒子の粒子径が不均一になったり、粒子が凝集する傾向がある。 W_B/W_A が0.20を越えると、得られる金属コロイド微粒子は核粒子成分の割合が高いために所望の金属の特性(触媒特性や導電性等の金属特性)を発現しないことがある。

【0025】(d)還元剤の添加

次に、本発明では、金属コロイド溶液調製用母液に、還元剤を添加して、金属塩を還元する。還元剤としては、次亜リン酸ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、アルコール類、ヒドラジン、ホルムアルデヒド、ジメチルアミンボランなどが挙げられ、特に次亜リン酸ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、ホルマリンが好ましい。これらは単独で使用してもよく、また2種以上混合して使用しても良い。

【0026】還元剤を添加することで、まず金属塩(B)が還元され、金属微粒子として析出し、生成した金属微粒子が核粒子(種粒子)として作用し、引き続き金属塩(A)が還元されて核金属微粒子表面上に析出して単分散した金属コロイド微粒子が得られる。還元剤の添加量としては、核金属粒子の種類や還元剤の還元力などによっても異なるが、金属塩(A)および(B)を構成する金属の合計1モルに対し還元剤が0.1~5モル、好ましくは0.5~4モルの範囲にあることが好ましい。

【0027】還元剤の量が5モルを越えても還元速度がさらに速くなることもなく、還元剤の量が0.1モル未満の場合は、還元剤の量が少ないため、金属微粒子の析出が不充分となり、収率が低下するので好ましくない。

(e)熟成処理

前記還元剤を添加したのち、金属コロイド溶液は、必要に応じて熟成してもよい。

【0028】熟成は、溶液の温度が50~150℃、好

ましくは8〜120℃の温度で行うことが望ましい。また、熱成時間は、熱成温度によっても異なるが0.5〜10時間、好ましくは1〜5時間の範囲にあることが望ましい。このような条件で熱成を行うことにより粒子径が均一で、安定な金属コロイド溶液を得ることができる。前記熱成を行った金属コロイド溶液は用途によってはそのまま用いることもできるが、必要に応じて、洗浄および／または濃縮することが好ましい。

【0029】洗浄方法としては、金属コロイド溶液の安定性や収率を損なうことなく前記各添加剤に起因して随伴する不純物を除去できれば特に制限はなく、従来公知の方法を採用することができる。例えば、限外濾過膜を使用する方法、イオン交換樹脂を使用する方法、あるいはこれらの方法を組み合わせて洗浄する方法も好適に採用することができる。

【0030】また、濃縮する方法としては限外濾過膜を使用する方法、ロータリーエバポレーターを使用する方法等が挙げられる。また、濃縮時に、所望の溶媒に置換することもできる。本発明における上記各工程は、少なくとも1部の工程を、非酸化雰囲気で行うことが好ましい。具体的には、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガス雰囲気で行うことが好ましい。酸化雰囲気下（たとえば酸素存在下）で上記工程を行うと金属コロイド溶液中の金属コロイド微粒子が酸化され、十分な触媒特性や導電性等の金属特性を発現しないことがある。

【0031】以上のような本発明に係る製造方法で得られた金属コロイド溶液は、標準水素電極電位が−0.20〜+1.50 eVの範囲にある金属からなる核微粒子の表面に、前記核微粒子より標準水素電極電位が高く、かつ標準水素電極電位が−0.80〜+1.20 eVの範囲にある金属が析出した複合金属微粒子が分散したコロイド溶液である。

【0032】このような金属コロイド溶液中の金属コロイド微粒子は単分散しており平均粒子径が3〜200 nmの範囲にある。また、この金属コロイド微粒子は、平均粒子径±20%の範囲内にある金属コロイド微粒子の割合が80重量%以上であるので、粒径分布が狭く、大きさが揃っている。なお、金属コロイド微粒子の平均粒子径、粒度分布は、マイクロトラック粒度分析計（日機装（株）製：UPA9340）を用いて測定することができる。

【0033】

【発明の効果】本発明の金属コロイド溶液の製造方法は、標準水素電極電位が高い金属の塩（B）を用いて核粒子を形成させて、ついで標準水素電極電位が低い金属の塩（A）を還元しての単分散金属コロイド溶液を調製しているので、極めて安定性の高い金属コロイド溶液を得ることができる。また得られた金属コロイド微粒子の粒子径も均一である。

【0034】得られる金属コロイド溶液は、各種触媒の

他、各種回路素子、低抗体、コンデンサー、インダクター、相互配線導体、導電体用ペーストおよびこれを用いて得られる厚膜材料、機能素子、電磁波シールド、導電性接着剤、導電性ファイバー、導電性塗料、磁性材料、磁気記録用材料、磁性流体材料、電極材料、電池材料など種々の用途に適用することができる。

【0035】

【実施例】以下、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施に何ら限定されるものではない。

【0036】

【実施例1】金属塩（A）として塩化ニッケル六水和物15 gおよび安定化剤として濃度25重量%のゼラチン水溶液3.0 gを、容量3 Lの容器に秤量した。ついで、該容器に蒸留水500 gを加え、金属塩およびゼラチンを溶解して金属コロイド溶液調製用母液を調製したのち、窒素ガスを封入しながら40℃に加温した。ついで、金属塩（B）として、Pd金属に換算したときの濃度が8.97重量%のジクロロテトラアンミンパラジウムを1.0 g添加した。

【0037】均一に攪拌混合した後、還元剤としてホスフィン酸ナトリウム1水和物（化学式： $\text{NaPH}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）10 g（0.09モル/0.06モル生成金属微粒子）を添加して、金属コロイド溶液を調製した。ついで、限外濾過膜を使用し、金属重量に対し300倍の蒸留水で洗浄し、濃縮して濃度3.0重量%の金属コロイド溶液（A）を得た。

【0038】得られた金属コロイド溶液（A）を還流器付きフラスコに入れ、80℃、2時間熱成した。その後、金属コロイド微粒子の平均粒子径および粒子径の均一性（平均粒子径±20重量%に含まれている粒子の量）を測定した。なお、平均粒子径および粒子径の均一性は、平均粒子径の±20%に含まれている微粒子の重量%をマイクロトラック粒度分析計（日機装（株）製：UPA9340）で測定することによって評価した。

【0039】結果を表1に示す。また、得られた金属コロイド溶液の分散安定性は、上記金属コロイド溶液調製後室温で放置した試料を1ヶ月間目視で観察し、以下の基準により評価した。

沈降物が全く認められず : ○

沈降物が僅かに認めらる : △

沈降物が多量に認められる : ×

結果を表1に示す。

【0040】

【実施例2】金属塩（A）として塩化ニッケル六水和物7.5 g、および安定化剤としてPVP（ポリビニルピロリドン）2.5 gを、容量3 Lの容器に秤量した。ついで、該容器に、蒸留水500 gを加え金属コロイド溶液調製用母液を調製し、窒素ガスを封入しながら40℃に加温した。ついで、金属塩（B）として、Pd金属

に換算したときの濃度が8.97重量%のジクロロテトラアンミンパラジウムを0.5g添加した。均一に攪拌混合した後、還元剤として水素化ホウ素ナトリウム(NaBH_4)を3.0g(0.08モル/0.03モル生成金属微粒子)添加してコロイド溶液を調製した。ついで、限外濾過膜を使用し、金属重量分に対し300倍の蒸留水で洗浄し、濃縮して濃度3.5重量%の金属コロイド溶液(B)を得た。得られた金属コロイド溶液を還流器付きフラスコに入れ、80℃、2時間熟成した。熟成後、金属コロイド溶液中の金属コロイド微粒子の平均粒子径、粒子径の均一性および分散安定性を測定した。

【0041】結果を表1に示す。

【0042】

【実施例3】金属塩(A)として塩化ニッケル六水和物24gと塩化銅二水和物4g、および安定化剤としてPVP(ポリビニルピロリドン)10.0gを、容量4Lの容器に秤量した。ついで該容器に、蒸留水560gを加え金属コロイド溶液調製用母液を調製し、窒素ガスを封入しながら40℃に加温した。ついで、金属塩(B)としてPd金属に換算したときの濃度が8.97重量%のジクロロテトラアンミンパラジウムを2.0g添加した。

【0043】均一に攪拌混合した後、還元剤として2重量%の水素化ホウ素ナトリウム(NaBH_4)水溶液440g(0.23モル/0.12モル生成金属微粒子)を7.3g/分の速度で添加して金属コロイド溶液を調製した。ついで、限外濾過膜を使用し、金属重量分に対し300倍の蒸留水で洗浄したのち、濃縮して濃度3.0重量%の金属コロイド溶液(C)を得た。

【0044】得られた金属コロイド溶液(C)を還流器付きフラスコに入れ、80℃、2時間熟成した。熟成後、金属コロイド溶液中の金属コロイド微粒子の平均粒子径、粒子径の均一性および分散安定性を測定した。結果を表1に示す。

【0045】

【実施例4】金属塩(A)として塩化ルテニウム三水和物5.1gと、安定化剤としてクエン酸三ナトリウム二水和物5.0gと、PVP(ポリビニルピロリドン)3gとを容量3Lの容器に秤量した。ついで該容器に、蒸留水175gを加え金属コロイド溶液調製用母液を調製し、窒素ガスを封入しながら40℃に加温した。ついで、核形成用金属塩(B)としてPd金属に換算したときの濃度が8.97重量%のジクロロテトラアンミンパラジウムを1.0g添加した。均一に攪拌混合した後、

還元剤として1重量%の水素化ホウ素ナトリウム(NaBH_4)水溶液225g(0.02モル/0.02モル生成金属微粒子)を、7.3g/分の速度で添加して金属コロイド溶液を調製した。ついで、限外濾過膜を使用し、金属重量分に対し300倍の蒸留水で洗浄・濃縮して、濃度2.8重量%の金属コロイド溶液(D)を得た。

【0046】得られた金属コロイド溶液(D)を還流器付きフラスコに入れ、80℃、2時間熟成した。金属コロイド溶液中の金属コロイド粒子の平均粒子径、粒子径の均一性および分散安定性を測定した。結果を表1に示す。

【0047】

【比較例1】金属塩(A)として塩化ニッケル六水和物15gを、容量3Lの容器に秤量した。ついで該容器に、蒸留水500gを加え金属コロイド溶液調製用母液を調製し、窒素ガスを封入しながら40℃に加温した。ついで、金属塩(B)としてPd金属に換算したときの濃度が8.97重量%のジクロロテトラアンミンパラジウムを1.0g添加した。

【0048】均一に攪拌混合した後、還元剤としてホスフィン酸ナトリウム1水和物(化学式: $\text{NaPH}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)10g(0.09モル/0.06モル生成金属微粒子)を添加してニッケル金属微粒子の分散液(E)を調製した。得られたニッケル金属微粒子(E)は還元剤を添加した直後から凝集して沈降してしまい、平均粒子径、均一性は評価できなかった。

【0049】

【比較例2】金属塩(A)として塩化ニッケル六水和物15gおよび安定化剤として濃度25重量%のゼラチン水溶液3.0gを、容量3Lの容器に秤量した。ついで蒸留水500gを加え金属コロイド溶液調製用母液を調製し、窒素ガスを封入しながら40℃に加温した。均一に攪拌混合した後、還元剤としてホスフィン酸ナトリウム1水和物(化学式: $\text{NaPH}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)10g(0.09モル/0.06モル生成金属微粒子)を添加して、濃度0.7重量%のニッケル金属微粒子の分散液(F)を調製した。ニッケル金属微粒子(F)の収率は約40%と低く、得られたニッケル金属微粒子は凝集して沈降してしまい、平均粒子径および均一性は評価できなかった。

【0050】

【表1】

11

表1

	金属塩(A)		金属塩(B)		重量比 (W_B/W_A)	安定化剤		還元剤		熟成		平均粒 子径 (S_p) (nm)	粒子径の 均一性 ($S_p \pm 20\%$) (重量%)	分散 安定性
	種類	金属換算 重量(W_A)	種類	金属換算 重量(W_B)		種類	添加量 W_A+W_B の 重量倍	種類	添加量 モル/金属モル	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (hr)			
実施例1	Ni	3.7	Pd	0.0897	0.0242	ゼラチン	0.2	ホスフィン酸 ナトリウム	0.09/0.06	80	2	7	100	○
実施例2	Ni	1.8	Pd	0.0448	0.0249	PVP	1.35	水素化ホ ウソナトリウム	0.08/0.03	80	2	10	100	○
実施例3	Ni Cu	5.7 1.5	Pd	0.1794	0.0249	PVP	1.35	水素化ホ ウソナトリウム	0.23/0.12	80	2	15	95	○
実施例4	Ru	1.9	Pd	0.0897	0.0472	クエン酸 PVP	2.57 0.45	水素化ホ ウソナトリウム	0.02/0.02	80	2	5	98	○
比較例1	Ni	3.7	Pd	0.0897	0.0242	添加せず		ホスフィン酸 ナトリウム	0.09/0.06	—	—	凝集	—	×
比較例2	Ni	3.7	なし	—	—	ゼラチン	0.2	ホスフィン酸 ナトリウム	0.09/0.06	—	—	凝集	—	×

フロントページの続き

Fターム(参考) 2K009 CC09 EE03

4G065 AA01 AA07 AB11X AB16X

AB35X AB38X BA13 CA01

DA04 DA09 EA05 EA10 FA01

4K017 AA08 BA01 BA02 BA03 BA06

EJ01 FB07